

Contribution à l'étude de la Chloruration de dérivés acryliques

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Milutin SIMIC
de Sabac (Yougoslavie)

Thèse N° 1253

Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1956

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de Chimie physique

FACULTÉ DES SCIENCES
Prof. B. SUSZ

Contribution à l'étude de la Chloruration de dérivés acryliques

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Milutin SIMIC

de Sabac (Yougoslavie)

Thèse N° 1253



Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1956

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs les professeurs E. Briner et B.P. Susz, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 8 mars 1956.

Le doyen :
Edouard PAREJAS

THÈSE N° 1253

Les recherches relatées dans cette thèse ont été accomplies au cours des années universitaires 1953/54, 1955/56 dans les laboratoires de chimie technique, théorique et d'électrochimie de l'Université de Genève, dirigés par Monsieur le Professeur E. Briner, et du semestre d'hiver 1955/56, dans les laboratoires de chimie physique dirigés par Monsieur le Professeur B. Susz. Je les remercie bien vivement pour tout l'intérêt qu'ils ont montré à ce travail entrepris à l'instigation de Monsieur Charles Herschmann, Docteur ès sciences, ancien chef de travaux aux laboratoires de chimie technique, théorique et d'électrochimie. Je lui suis reconnaissant de l'aide et des conseils qu'il m'a prodigués.

Mes remerciements s'adressent aussi à la Maison Lonza S.A., à Bâle, dont l'appui et l'intérêt se sont manifestés tout au cours de ces recherches.

A MA FAMILLE.

INTRODUCTION

Les méthodes les plus modernes de fabrication des résines acryliques ont sensiblement abaissé leur prix de revient et permis ainsi l'extension de leur emploi, concurremment à celui des autres résines synthétiques. Ces dernières années cependant, le besoin s'est fait sentir plus vivement d'améliorer certaines de leurs propriétés. On désirait en effet élever leur point de ramollissement, accroître leur dureté et leur résistance à l'action des dissolvants organiques usuels.

Une des voies intéressantes consistait à introduire des halogènes dans la molécule, en vue d'arriver, par monodéshydrohalogénéation, aux halo-acrylocomposés. Quoique les α -haloacrylates de méthyle et α -haloacrylonitriles soient lacrymogènes, ce qui occasionne des difficultés dans leur manipulation, l'intérêt qu'ils suscitent est démontré par certaines recherches et une série de brevets publiés durant ces quinze dernières années.

Bien qu'une méthode industrielle intéressante de préparation de l' α -chloroacrylate de méthyle, à partir de paraformaldéhyde, de trichloréthylène et de méthanol, ait été décrite (1), (2), seule la méthode de déshydrohalogénéation du dichloropropionate de méthyle est, jusqu'ici, susceptible de fournir l' α -chloroacrylate de méthyle à la pureté désirée. C'est ce point qui nous a incité à étudier de plus près l'addition du chlore sur la double liaison de l'acrylate de méthyle et du méthacrylate de méthyle, d'une part, de l'acrylonitrile et de l'acrylamide, d'autre part, substances préparées à l'échelle industrielle et susceptibles de fournir des produits d'un grand intérêt.

Nous avons borné notre travail à l'étude de l'addition du chlore, les produits bromés s'étant montrés, jusqu'ici, trop peu stables pour envisager leur emploi industriel.

Il était connu que les dérivés acryliques ne se laissent pas facilement chlorer. Des essais préliminaires avaient montré que la lumière solaire déclenchait une violente réaction sur une solution de chlore dans l'acrylate de méthyle, nous nous sommes alors demandé s'il n'existait pas des corps susceptibles de cata-

(1) U.S. Pat. 2.233.835

(2) U.S. Pat. 2.379.104

lyser cette réaction. Ingold mentionne une seule fois l'emploi de quinoléine dans la réaction d'addition du brome à un hydrocarbure oléfinique en solution dans l'acide acétique (3). On sait, d'autre part, que des bases tertiaires hétérocycliques donnent des composés d'addition avec certains halogènes comme le brome, l'iode, les chlorure et bromure d'iode (4). Enfin, Brintzinger préconise l'emploi de pyridine pour catalyser l'addition du chlore sur l'acrylonitrile (5). Or, comme on le verra plus loin, notre travail montre que l'affirmation de Brintzinger ne correspond pas à la réalité, en ce sens que le produit obtenu, lorsqu'on fait réagir des quantités équimoléculaires de chlore et d'acrylonitrile en présence de pyridine, est un mélange à peu près équimoléculaire de mono et de trichloropropionitrile. En revanche, ce travail nous a permis de constater que les bases tertiaires hétérocycliques, telles que la pyridine et la quinoléine, ont une action très favorable sur la chloruration de l'acrylate de méthyle, du méthacrylate de méthyle et de l'acrylamide; elles permettent d'obtenir, avec d'excellents rendements, des produits dihalogénés d'une très bonne pureté.

Comme la réaction d'addition du chlore sur l'acrylonitrile fournit les mono et trichloropropionitriles, nous avons transformé ceux-ci en amides, par hydratation par l'acide sulfurique concentré; nous en avons fait de même d'un produit technique riche en dichloropropionitrile (fourni par l'industrie). L'amide que ce dernier produit a donné est identique au produit de réaction du chlore sur l'acrylamide.

Ces recherches ont été complétées par la détermination des spectres infrarouges des produits chlorés préparés et de corps tels que les α et β -chloropropionates de méthyle et β -chloroisobutyrate de méthyle. Ces derniers nous ont facilité l'attribution des principales bandes d'absorption des homologues α , β -dichlorés et permis de tirer certaines conclusions. Ces spectres, sauf celui du dichloropropionate de méthyle, n'avaient pas été déterminés auparavant.

Nous exposons ci-après les différentes parties expérimentales de notre travail, dans l'ordre suivant :

- I. Chloruration de l'acrylate de méthyle.
- II. Chloruration du méthacrylate de méthyle.
- III. Chloruration de l'acrylonitrile.
- IV. Chloruration de l'acrylamide.
- V. Hydratation des nitriles en amides.
- VI. Spectres infrarouges.

(3) C.K. Ingold, J. Chem. Soc., 984 (1935).

(4) Grimaux, C. r. 95, 85 (1882).

Trowbridge et coll., J. Am. Chem. Soc., 19, 562 (1897) et 21, 68 (1899).

(5) Brintzinger et coll., Angew. Chem., 60, 311 (1948).

I.

CHLORURATION DE L'ACRYLATE DE METHYLE

On sait depuis longtemps que l'action directe du chlore sur l'acrylate de méthyle ne donne pas lieu à une simple addition de l'halogène sur la double liaison. En l'absence de tout adjuvant, il n'y a aucune réaction. Si l'on effectue la réaction en présence d'alcool méthylique, on obtiendrait, selon Marvel (6), 85 % d' α , β -dichloropropionate de méthyle. Des essais préliminaires nous avaient montré que cette réaction conduit à un mélange de produits chlorés, certains de ceux-ci étant lacrymogènes. Un article paru en 1953 (7) a prouvé l'existence d' α -chloro, β -méthoxy et de β -chloro, α -méthoxypropionate de méthyle qui rendent laborieuse la purification, par distillation fractionnée, du mélange réactionnel et diminuent le rendement en α , β -dichloropropionate de méthyle. Les auteurs affirment que le rendement en dichloro-dérivé est de 70 - 75 %, alors que le produit pur ne représente que 60 % environ, même si l'on tient compte du dichloro-ester contenu dans les fractions impures.

Par contre, en solution dans le CCl_4 , comme nous l'avons constaté, aucune réaction n'a lieu, sauf sous l'action de la lumière solaire ou d'une lampe à rayons ultraviolets. La réaction s'effectue alors avec une telle violence que la mise en oeuvre de grandes quantités de produit, en une seule fois, devient impossible.

Au sujet de cet effet catalytique de la lumière ultraviolette, on pourrait penser que ce sont de petites quantités d'acide chlorhydrique, produites par attaque substitutive, qui donnent cette allure à la réaction. Tel n'est pas le cas, car, bien qu'une réaction ait lieu en présence d'une trace de HCl sec, on n'isole l' α , β -dichloropropionate de méthyle qu'avec un rendement de 40 - 50 %. Il se forme en outre une importante quantité de produits à point d'ébullition très élevé.

Divers catalyseurs ont été préconisés, soit :

- a) le brome, qui ne permet d'isoler le dichloro-ester qu'avec un rendement inférieur à 40 % (8);

(6) Marvel et coll., J. Am. Chem. Soc., 62, 3496 (1940).

(7) N.D. Lee et coll., J. Appl. Chem., 3, 481 (1953).

(8) U.S. Pat. 2.195.712.

- b) l'eau, à la concentration de 1,5 %, à la température d'ébullition de l'acrylate de méthyle (9);
c) les amides simples et substitués (10).

Ce sont ces derniers qui donnent les meilleurs résultats, les rendements indiqués pouvant atteindre 97 %.

De notre côté, nous avons utilisé tout particulièrement les bases tertiaires hétérocycliques, telles la pyridine et la quinoléine, qui, comme on l'a indiqué plus haut, exercent une action catalytique remarquable sur l'addition du chlore. Les produits obtenus ne sont pas lacrymogènes, même si l'on travaille en solution méthanolique. Avec la mise en oeuvre de grandes quantités d'acrylate de méthyle, l'emploi d'un dissolvant devient même inutile, pourvu que la température de la réaction reste dans les limites bien déterminées.

Au laboratoire, ainsi que nous l'avons constaté, l'emploi d'un dissolvant, le tétrachlorure de carbone par exemple, s'est montré utile pour assurer le contrôle de la température de la réaction. De plus, il est favorable au rendement, car la quantité de résidu non distillable diminue. Le tableau I donne les résultats d'expériences effectuées en faisant varier la concentration du CCl_4 , les autres conditions étant aussi identiques que possible : 1 molg. d'acrylate de méthyle (86 g.), 0,03 molg. de pyridine (2,4 g.) et 1,02 - 1,03 molg. de chlore (72 à 73 g.). Il résulte de ces essais que le rendement est optimum lorsqu'on travaille avec des quantités équimoléculaires de dissolvant et d'acrylate de méthyle.

Tableau I

Chloruration d'une molécule-gramme d'acrylate de méthyle en présence de concentrations croissantes de dissolvant.

CCl_4 molg.	Rendement en α, β -dichloropropionate de CH_3	Résidu
	%	g.
0	66,6	16
0,5	80	3,5
1,0	83	4
2,0	77	4,5

(9) U.S. Pat. 2.647.923.

(10) U.S. Pat. 2.680.764.

Nos expériences nous ont montré qu'il y a intérêt à laisser le mélange réactionnel en contact pendant quelques heures après l'introduction du chlore. Le tableau II montre l'effet favorable qu'a sur le rendement en dichloropropionate de méthyle une durée d'attente après introduction de la quantité nécessaire de chlore : 72 à 73,5 g. pour une molg. d'acrylate de méthyle.

Tableau II

Influence de la durée d'attente après introduction du Cl₂

Chlore	Durée de l'introduction	Durée de l'attente	Rendement
g.	min.	min.	%
73,0	115	60	81,0
73,5	125	120	84,0
72,0	120	240	88,5
72,5	125	1200	90,0

Si, par contre, nous opérons dans l'acide acétique comme dissolvant, et chlorons en présence de 5 % moléculaire de pyridine, nous constatons que le rendement en dichloro-ester tombe à 57 % et qu'il se forme un produit à E beaucoup plus élevé.

Ainsi, dans l'ensemble, il se dégage de tous ces essais, et en suivant les conditions décrites dans l'exemple ci-dessous, qu'un rendement de 93 % peut être obtenu, sans tenir compte des pertes occasionnées par les manipulations de lavage du produit de réaction. Ce rendement est donc du même ordre que celui qu'indique le brevet U.S. 2.647.923 (9).

Exemple :

Dans un ballon à trois cols rodés, de 2000 cm³, muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un tube à gaz relié au cylindre de chlore par l'intermédiaire de deux flacons-laveurs en opposition - l'un d'eux contenant de l'acide sulfurique concentré -, et d'un raccord de sortie connecté à deux flacons-laveurs de sécurité, on fait arriver, pendant sept heures, 371 g. de chlore sec (5,25 molg.) dans une solution contenant 430 g. d'acrylate de méthyle (5 molg.) et 20 g. de pyridine (0,25 molg.) dans 770 g. de CCl₄ (5 molg.). Le ballon étant refroidit à l'eau glacée, la température de la réaction ne dépasse pas 12°C.

On continue à agiter pendant 4 à 5 heures et élimine la ma-

jeune partie de l'excès de chlore par barbotage d'air. On verse dans un entonnoir à robinet, lave avec une solution diluée d'hydrogénosulfite de sodium, puis avec une solution diluée d'hydrogénocarbonate de sodium et, enfin, avec de l'eau. On décante la couche inférieure et sèche sur du sulfate de magnésium anhydre. On élimine le dissolvant par distillation sous pression de 50 - 60 mm. de Hg, puis distille l' α , β -dichloropropionate de méthyle. Les 733 g. obtenus représentent 93,3 % du rendement théorique. Le produit est incolore, stable et d'une agréable odeur d'ester.

Constantes physiques :

E/10 mm Hg : 58°C. n_D^{20} : 1,4531. d_4^{20} : 1,3265.

RM trouvée : 31,98. RM calculée : 32,06.

Analyse : $C_4H_6O_2Cl_2$ P.M. 157,00.

Calculé Cl 45,17 %.

Trouvé Cl 44,99 %.

II.

CHLORURATION DU METHACRYLATE DE METHYLE

Selon D'Ianni (11), la chloruration du méthacrylate de méthyle, en vue d'obtenir le dichloroisobutyrate de méthyle, devrait se faire en présence d'un excès de chlore. En opérant dans les conditions indiquées, nos essais ne nous ont fourni que 35 % de produits chlorés, riches en α , β -dichloroisobutyrate de méthyle, mais lacrymogènes. Bieber (12), de même que Jacobson (8) et Tattersall (13) ont utilisé le brome comme catalyseur de la réaction. Les rendements sont cependant insuffisants et les produits obtenus, comme nos essais l'ont montré, sont aussi lacrymogènes. Bieber (12) a également étudié l'emploi de chlorures d'éléments à valences multiples, tels le SbCl_3 et le SnCl_4 . Bien que le rendement soit déjà de 76,8 %, la méthode présente le désavantage de nécessiter l'emploi de gros excès de dissolvants et d'opérer à la température de -60°C .

Nous avons fait une série d'essais de chloruration dans le CCl_4 ; ils nous ont conduits aux constatations suivantes :

- a) En l'absence d'action de lumière ultraviolette, la réaction livre un produit dont l'indice de réfraction révèle qu'il est riche en dichloroisobutyrate de méthyle, mais qu'il contient des impuretés, non séparables par distillation fractionnée et rendant le produit très lacrymogène;
- b) Sous l'action de la lumière ultraviolette (lampe à vapeur de mercure de 40 W.), la réaction s'emballe facilement. La qualité et le rendement des produits chlorés est le même qu'en l'absence de tout catalyseur;
- c) L'addition de base tertiaire hétérocyclique, à l'abri de toute lumière, a un effet catalytique remarquable sur la réaction; c'est ainsi qu'une concentration de 2,5 % moléculaire de la base est suffisante pour aboutir à la formation d'un produit non lacrymogène, et cela avec un excellent rendement : voir tableau III;
- d) On ne trouve pas d'avantage marqué à combiner l'action de la lumière ultraviolette à celle de la base tertiaire.

(11) U.S. Pat. 2.320.034.

(12) Bieber, Bull. Soc. Chim. Fr., 1954, 199-203.

(13) U.S. Pat. 2.097.264.

Tableau III

Chloruration d'une molécule-gramme de méthacrylate de méthyle dans
200 cm³ de CCl₄

Pyridine	<u>Rendement</u>		<u>Résidu</u>	
	sans lumière ultraviolette	avec lumière ultraviolette	sans UV	avec UV
molg. %	%	%	g.	g.
0,0	34,5	35	89	85
1,0	74,4	70,4	22	44
2,5	86,5	90	4	-
5,0	91	92	-	-
7,5	90,3	92,9	-	-
10,0	91,3	91,8	-	-

On notera donc que pour atteindre des rendements de 90 % et plus, il suffit d'opérer en présence de base à la concentration de 2,5 % moléculaire.

Exemple :

On fait arriver, en l'espace de 125 minutes, 81 g. de chlore sec dans une solution, refroidie à l'eau glacée, de 100 g. de méthacrylate de méthyle (1 molg.) stabilisé à l'hydroquinone et 4 g. de pyridine (0,05 molg.) dans 200 cm³ de CCl₄ sec. On continue à agiter pendant deux heures, verse sur une solution glacée d'hydrogénosulfite de sodium, lave avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, puis avec de l'eau, décante la couche inférieure et on la sèche sur du sulfate de magnésium anhydre. On concentre la solution et distille sous vide l' α , β -dichloroisobutyrate de méthyle. On obtient 155,8 g. d'un produit incolore, stable, d'odeur agréable, ce qui constitue un rendement de 91 %.

Constantes physiques :

E/12 mm Hg : 64°C. n_D^{20} : 1,4502. d_4^{20} : 1,2552.

RM trouvée : 36,55. RM calculée : 36,67.

Analyse : C₅H₈O₂Cl₂ P.M. 171,02.

Calculé Cl 41,46 %.

Trouvé Cl 41,32 %.

III.

CHLORURATION DE L'ACRYLONITRILE

Les brevets publiés depuis une quinzaine d'années attestent l'importance qu'attache l'industrie à ce problème. Les indications signalées sont cependant contradictoires. Les brevets pris donnent les informations suivantes :

- a) Préparation d' α , β -dichloro et d' α -chloro, β -hydroxy-propionitrile, par action de chlore sur une suspension aqueuse d'acrylonitrile (14). Par contre, selon (15), on n'obtient, par cette même méthode, que de l' α -chloro, β -hydroxy-propionitrile.
- b) Préparation d' α , β -dichloropropionitrile par action de chlore sur une solution d'acrylonitrile dans le CCl_4 , soumise à l'action de lumière visible émise par une lampe Mazda (16).
- c) Préparation de dichloropropionitrile par action de chlore sur l'acrylonitrile en présence d'une trace de HCl sec (17).
- d) Préparation d' α , α' , β -trichloropropionitrile par l'action du chlore sur l'acrylonitrile, sans adjuvant (18).
- e) Préparation d' α , β -dichloropropionitrile par l'action du chlore sur l'acrylonitrile en présence de pyridine (19).

Nous avons procédé à diverses préparations selon les données ci-dessus et n'avons jamais obtenu d' α , β -dichloropropionitrile. Les agents catalytiques utilisés furent : la pyridine, en l'absence ou en présence de lumière ultraviolette, la quinoléine, le trichlorure d'iode, le brome, le gaz chlorhydrique sec. Nous avons toujours obtenu un mélange, à peu près équimoléculaire de β -chloropropionitrile et de α , α' , β -trichloropropionitrile. Il est à remarquer que, sous une pression de 15 mm. de Hg., le tri-chloropropionitrile a un point d'ébullition de 15 à 16°C. inférieur à celui du monochloropropionitrile. Si la séparation est ef-

(14) U.S. Pat. 2.231.360.

(15) U.S. Pat. 2.394.644.

(16) U.S. Pat. 2.390.470.

(17) U.S. Pat. 2.429.031.

(18) U.S. Pat. 2.231.838.

(19) H. Brintzinger et coll. Angw. Chem., 60, 311 (1948).

fectuée trop rapidement, tout le produit distille dans un intervalle de 2 à 3°C. et, à l'analyse, tout se passe comme si l'on était en présence de " dichloro " propionitrile. A ce propos, nous pouvons signaler que l'affirmation de H. Krzikalla et E. Flickinger (D.P. 855.553), selon laquelle le trichloropropionitrile serait l' α, β, β' -dérivé, est erronée. En effet, à partir du trichloropropionitrile, successivement transformé en amide, par hydratation sulfurique, puis en ester par action de méthanol, nous avons préparé du trichloropropionate de méthyle. Celui-ci s'est révélé identique à l' α, α', β -trichloropropionate de méthyle préparé par addition de chlore à l' α -chloro-acrylate de méthyle. Les spectres infrarouges sont absolument identiques et l'indice de réfraction des esters préparés par les deux voies est $n_D^{20} : 1,4693$.

Nos essais ont également porté sur l'emploi de divers dissolvants : tétrachlorure de carbone, chloroforme, dichloro-éthane sym., acide acétique, dioxane; aucun ne nous a permis d'arriver au résultat désiré : il s'est toujours formé, avec des rendements variables, un mélange de mono et de trichloropropionitrile. Ce dernier est lacrymogène et vésicant.

Exemples :

Ils portent tous sur l'emploi de pyridine comme catalyseur; le premier reproduit les conditions préconisées par Brintzinger (19), les deux autres montrent l'influence de l'emploi de dissolvants.

1. On fait absorber 145 g. de chlore sec, en l'espace de 245 min. à un mélange de 106 g. (2 molg.) d'acrylonitrile et de 28 g. de pyridine contenu dans un ballon rodé à 3 cols, muni d'un agitateur, et refroidi à l'eau courante. On laisse reposer deux heures, verse sur de l'eau, lave successivement avec une solution de NaHSO_3 , de NaHCO_3 , puis avec de l'eau, sépare, sèche et distille. On recueille les fractions suivantes :

- a) 156,3 g. de trichloropropionitrile. Rendement : 49 %;
- b) 9,7 g. d'un mélange de tri et de monochloropropionitrile;
- c) 71,3 g. de β -chloropropionitrile. Rendement : 40 %;
- d) Il reste 15,4 g. de résidu pâteux.

2. On fait absorber, en l'espace de 645 min., un courant de chlore sec dans un mélange de 265 g. (5 molg.) d'acrylonitrile, 20 g. de pyridine (0,25 molg.) et 770 g. (5 molg.) de CCl_4 sec, contenu dans un ballon rodé à sulfonation de 1500 cm^3 , muni d'un agitateur et refroidi à l'eau courante. L'augmentation de poids est de 367 g. (5,15 molg.). On agite quelques heures encore, traite comme ci-dessus et fractionne. Il passe :

- a) 405,3 g. de trichloropropionitrile;
- b) 28,4 g. d'une fraction intermédiaire;

- c) 164 g. de β -chloropropionitrile;
- d) 24 g. de résidu liquide.

3. On traite de la même manière un mélange de 318 g. d'acrylonitrile (6 molg.), 360 g. d'acide acétique (6 molg.) et 23,5 g. de pyridine (0,3 molg.). L'absorption de 456 g. de chlore (6,4 molg.) s'est faite en 20 heures. Traitée comme ci-dessus, la solution a fourni, après fractionnement :

- a) 267,8 g. de trichloropropionitrile;
- b) 4,4 g. d'une fraction intermédiaire;
- c) 115,8 g. de β -chloropropionitrile;
- d) 147,2 g. de résidu solide noirâtre.

Constantes physiques :

β -chloropropionitrile.

E/15 mm Hg : 68,5°C. n_D^{20} : 1,4388. d_4^{20} : 1,1461.

RM trouvée : 20,53. RM calculée : 20,66.

Analyse : C_3H_4NCl P.M. 89,52.

Calculé Cl 39,63 %.

Trouvé Cl 39,47 %.

α, α', β -trichloropropionitrile.

E/15 mm Hg : 53°C. n_D^{20} : 1,4682. d_4^{20} : 1,4344.

RM trouvée : 30,70. RM Calculée : 30,40.

Analyse : $C_3H_2NCl_3$ P.M. 158,41.

Calculé Cl 67,14 %.

Trouvé Cl 66,85 %.

IV.

CHLORURATION DE L'ACRYLAMIDE

Vu la difficulté d'obtenir du dichloropropionitrile par voie directe et du dichloropropionamide, par traitement de celui-là à l'acide sulfurique 80 - 85 %, nous avons étudié la réaction d'addition du chlore à l'acrylamide même. La préparation de l' α , β -dichloropropionamide, composé non décrit jusqu'ici, nous a permis de faire les constatations suivantes :

- a) Le meilleur dissolvant, entre ceux que nous avons utilisés, est le 1,2-dichloro éthane. De toute façon, une partie de l'acrylamide reste en suspension. Le tétrachlorure de carbone, de même que le chloroforme, présentent l'inconvénient de devoir être employés en trop grosses quantités; le méthanol conduit à la formation d'une importante quantité de NH_4Cl , aux dépens de l'acrylamide mis en oeuvre.
- b) Les bases tertiaires hétérocycliques catalysent la réaction d'addition, une concentration de 5 % moléculaire étant suffisante. En présence de pyridine, le rendement passe de 40 à 80 %.
- c) Il reste toujours un résidu solide, insoluble, de l'ordre de 10 à 15 %, après recristallisation du produit de réaction.

Exemples :

1. On fait arriver un courant de chlore sec dans une suspension, refroidie à l'eau glacée, de 71 g. (1 molg.) d'acrylamide, 300 cm³ de dichloroéthane et 4 g. de pyridine (0,05 molg.). L'absorption de 74 g. (1,03 molg.) de chlore s'est effectuée en 155 minutes et la température a varié de 3 à 8° C au maximum. On agite pendant quatre heures encore et obtient par filtration 138 g. de produit brut. On recueille encore 1 g. de produit en refroidissant le filtrat à -20°C. On dissout 13,9 g. de produit brut dans 100 cm³ de dichloroéthane chaud, laisse cristalliser et filtre une première fraction de 8,2 g. de dichloropropionamide. Une seconde fraction est obtenue par concentration du filtrat. On obtient au total 12,1 g. de produit, ce qui constitue un rendement de 85 %.

2. On opère de même, mais sans ajouter de pyridine. L'absorption de 77 g. de chlore sec en 140 minutes a provoqué une hausse de température de 3 à 17°C au maximum. La solution, agitée quelques heures encore, est soumise à l'action du vide partiel (150-200 mm.

de Hg) pour éliminer l'excès de chlore, puis filtrée. On recueille 120 g. de produit brut et 6 g. encore après concentration partielle du filtrat. On dissout 12,6 g. de ce produit dans 200 cm³ de dichloroéthane chaud, laisse reposer quelques heures et obtient par filtration 6,2 g. de dichloropropionamide pur (F. 108°C). Après refroidissement à -20°C, on sépare encore 3,9 g. d'un produit à F. 90 - 101°C, puis après concentration du filtrat, on recueille 0,6 g. d'acrylamide (F. 83 - 85°C). Le rendement, calculé sur les 6,2 g. de produit pur, est de 47 %.

Le dichloropropionamide cristallise sous forme d'aiguilles blanches; son F., au banc Koffler, est 108 - 109°C. A froid, il est très soluble dans le méthanol, l'éthanol et l'acétone; à chaud, dans le dichloroéthane, le benzène, le chloroforme, l'éther et l'eau.

Analyse : $C_3H_5ONCl_2$ P.M. 141,99.

Calculé N 9,87 Cl 49,94 %.

Trouvé N 9,68 Cl 49,82 %.

V.

HYDRATATION DES NITRILES EN AMIDES

En opérant selon le brevet B.P. 631.592 (20), nous avons constaté que les conditions données d'hydratation de l'acrylonitrile par l'acide sulfurique concentré ne permettent pas d'obtenir l'acrylamide avec un rendement de 90 %, la température de la réaction étant beaucoup trop élevée. Nous avons alors mis au point une méthode qui se révéla, en cours de travail, à peu près identique à celle préconisée dans le brevet suisse 249.013 (21) publié au cours de nos recherches. Nous avons également constaté qu'il est préférable, au lieu de commencer l'opération à température ordinaire, de faire arriver le nitrile dans de l'acide sulfurique 83 % à la température de 50 - 60°C. Dans ces conditions, la réaction se poursuit de façon régulière et l'on évite les brusques élévations de température lorsqu'il y a un trop grand excès de nitrile. De plus, il ne faut pas que la température s'élève au-dessus de 70 - 75°C, sinon la réaction peut atteindre la saponification totale.

a) Acrylamide.

On fait couler goutte à goutte 53 g. d'acrylonitrile stabilisé (1 molg.) dans 200 g. d'acide sulfurique 82 - 83 %, additionné de 0,5 g. de poudre de cuivre, contenu dans un ballon rodé de 500 cm³ à trois cols, muni d'un agitateur, et chauffé au bain-marie à 50 - 55°C. La température de la solution se maintient de 5 à 10° au-dessus de celle du bain-marie. L'addition est terminée en 4 heures et l'on agite encore pendant 4 - 5 heures. On laisse refroidir, verse sur 500 g. de glace pilée, neutralise à l'hydroxyde de calcium, filtre, lave le précipité avec deux litres d'eau tiède, concentre les filtrats à sec et extrait, dans un soxhlet, au benzène ou au dichloroéthane. On obtient 64 g. d'acrylamide pur; le rendement est de 90 %. Il cristallise sous forme de paillettes blanches. Son F. est 84°C au banc Koffler.

b) β -chloropropionamide.

En traitant dans les mêmes conditions 89,5 g. de β -chloropropionitrile (1 molg.) et en maintenant la température de la solution à 60°C pendant 4 heures, après addition du nitrile, on obtient

(20) C.A. 44, 4494^b (1950).

(21) Brevet suisse, Maison Cassella, classe 36 O (1953).

en versant le mélange sur de la glace pilée, deux couches liquides. La couche inférieure, dense, neutralisée à l'hydrogénocarbonate de sodium livre 68 g. d'amide chloré brut. La couche aqueuse supérieure, neutralisée au carbonate de sodium, est évaporée à sec. Le résidu, repris dans 300 cm³ de dichloroéthane chaud, fournit 35 g. d'amide que l'on ajoute au premier précipité. On recristallise dans 500 cm³ de dichloroéthane chaud, en présence de noir animal et obtient 99 g. de β -chloropropionamide, ce qui constitue un rendement de 92 %.

Il cristallise sous forme d'aiguilles blanches, F. 105°C au banc Koffler. Il est soluble à froid dans le méthanol, l'éthanol et l'acétone, partiellement soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène et l'eau. A chaud, il est très soluble dans tous les dissolvants ci-dessus, sauf dans le benzène.

Analyse : C_3H_6ONCl P.M. 107,54.

Calculé N 13,03 Cl 32,97 %.

Trouvé N 12,75 Cl 32,77 %.

c) α , β -dichloropropionamide.

On fait couler goutte à goutte 124 g. d' α , β -dichloropropionitrile (mis à notre disposition par la Maison Lonza S.A. à Bâle) dans 200 cm³ d'acide sulfurique 82,5 % à la température de 50°C. L'appareillage est le même que ci-dessus. L'addition terminée en trois heures, on porte en quelques minutes l'eau du bain-marie à 70 - 75°C. Lorsque la température de la solution atteint 72 - 75°C, on remplace le bain-marie par un bain d'eau glacée. On maintient l'agitation pendant deux heures encore et verse, tout en agitant, sur 500 g. de glace pilée. Le précipité filtré est réuni au produit d'extraction, par le dichloroéthane, des eaux-mères neutralisées. Les 125,8 g. de produit brut, recristallisés dans 500 cm³ de dichloroéthane, ont fourni 106 g. d' α , β -dichloropropionamide pur. Le rendement est de 74,6 %.

Il cristallise sous forme d'aiguilles blanches, F. 108 - 109°C au banc Koffler. Il n'est pas modifié si on le mélange avec le produit qui résulte de la chloruration directe de l'acrylamide.

Analyse : $C_3H_5ONCl_2$ P.M. 141,99.

Calculé N 9,87 Cl 49,95 %.

Trouvé N 9,68 Cl 49,86 %.

d) α , α' , β -trichloropropionamide.

On traite de la même façon 158 g. d' α , α' , β -trichloropropionitrile. Après l'addition du nitrile, on agit à 60°C pendant cinq heures encore. On verse la solution sulfurique sur de la glace pilée, décante le précipité granuleux et l'agit avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. On filtre, lave à l'eau et

sèche. On recristallise les 153 g. de produit brut dans 500 cm³ de dichloroéthane, en présence de noir animal. A une première fraction de 126 g. de produit s'ajoute, après concentration de la solution à 80 cm³, une seconde fraction de 23 g. Le rendement est de 84,5 %. On peut également purifier l'amide par dissolution dans le benzène et précipitation par addition d'éther de pétrole.

L' α, α', β -trichloropropionamide cristallise sous forme d'aiguilles blanches, F. 55°C au banc Koffler. Il est soluble à froid dans le méthanol, l'éthanol et le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole.

Analyse : $C_3H_4ONCl_3$ P.M. 176,44.

Calculé N 7,94 Cl 60,29 %.

Trouvé N 7,86 Cl 59,90 %.

VI.

SPECTRES INFRAROUGES

Les spectres d'absorption infrarouges de la plupart des composés que nous avons préparés sont encore inconnus. Nous avons donc pensé qu'il était utile de les déterminer et l'on trouvera dans les figures 1 à 12 les spectrogrammes les plus caractéristiques. Ces spectrogrammes ont été obtenus sur les composés liquides purs, sous des épaisseurs variant de 6 à 25 μ . Pour les amides solides, la substance, après sublimation, a été fondue entre deux plaques de sel gemme, chauffées par rayonnement infrarouge, légèrement écrasée, puis lentement refroidie jusqu'à cristallisation. Pour les amides en solution, nous avons employé une cellule de 150 μ et des solutions saturées dans le chloroforme. Le spectromètre utilisé a été le modèle 21 de Perkin Elmer avec l'optique de sel. Seules les fréquences caractéristiques des différentes classes de corps ont été déterminées, l'étude complète de toutes les fréquences dépassant le cadre de ce travail. Nous faisons surtout ressortir, dans ce qui suit, l'influence du chlore en α et β sur la position moyenne des fréquences des autres fonctions présentes.

1. Chloro-esters.

a) La fréquence de la vibration de valence ν ($C = O$) des esters α , β dichlorés (environ 1745 cm^{-1}) est plus élevée que celle des esters β monochlorés (environ 1735 cm^{-1}); la comparaison entre l' α et le β monochloropropionate de méthyle montre que cette élévation est due à la présence d'un chlore en α ; cette constatation rejoint celle que Gerding fait à propos de cétones α -chlorées (22).

b) Tous les spectres présentent une fréquence vers $1460 - 1465\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la liaison $C-H$ du groupe $O-CH_3$.

c) Les spectres du β chloro et α , β dichloroisobutyrate de méthyle montrent à $1375 - 1385\text{ cm}^{-1}$ et $1450 - 1455\text{ cm}^{-1}$ les fréquences caractéristiques du groupe $C-CH_3$.

d) La richesse des spectres dans la région $1150 - 1350\text{ cm}^{-1}$, où s'accumulent les fréquences $C-H$ et $C-O$, empêche l'attribution exacte des fréquences.

(22) Rec. Tr. Chim. Pays-Bas, 74, 1409 (1955).

e) Dans le domaine des fréquences ν (C-H) vers 3000 cm^{-1} , la fréquence la plus intense à $2950 - 2960\text{ cm}^{-1}$ est à attribuer à la vibration C-H des groupes CHCl ou CH_2Cl , tandis que la fréquence à $2970 - 3000\text{ cm}^{-1}$ est à attribuer à la vibration C-H du groupe O-CH_3 .

2. Chloro-nitriles.

a) La présence de chlore semble légèrement augmenter la fréquence de la vibration ν ($\text{C}\equiv\text{N}$); elle se trouve à 2265 cm^{-1} au lieu de $2240 - 2260\text{ cm}^{-1}$ pour les nitriles saturés aliphatiques.

b) L'intensité de la fréquence $\text{C}\equiv\text{N}$ diminue fortement en passant du β chloro au α , α' , β trichloropropionitrile.

c) Les fréquences 1334 et 1451 cm^{-1} , caractéristiques du groupe $-\text{CH}_2-$, présentes dans le β chloropropionitrile, sont absentes dans le α , α' , β trichloropropionitrile, ce qui confirme leur attribution.

3. Chloro-amides.

Tous les amides examinés sont primaires; le spectrogramme de l'acrylamide a également été examiné.

a) Tous les spectres présentent des fréquences intenses vers 3200 et 3350 cm^{-1} , caractéristiques d'un groupement NH lié d'amides à l'état solide (23).

b) L'attribution des fréquences de la région $1600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ ne peut être faite avec certitude; c'est ce qu'ont reconnu les auteurs qui se sont occupés de ce sujet (24). En effet, il semble que la fréquence ν ($\text{C}=\text{O}$) perturbée, dite bande d'amide I, se confonde avec la fréquence NH_2 , dite bande d'amide II, aux environs de 1650 cm^{-1} .

c) Tous les spectrogrammes présentent une fréquence vers $1410 - 1425\text{ cm}^{-1}$, attribuée généralement à la vibration ν ($\text{C}-\text{N}$) des amides primaires.

Par contre, en solution chloroformique, les fréquences d'amides I et II apparaissent nettement séparées et l'on peut alors faire les observations suivantes :

d) La fréquence $\text{C}=\text{O}$ d'amide I est nettement déplacée vers les fréquences plus élevées. Elle est de 1691 cm^{-1} pour l'acrylamide et de 1692 cm^{-1} pour le β chloropropionamide. La présence de chlore en α l'élève à 1704 cm^{-1} (un chlore en α : α , β dichloropropionamide) et 1719 cm^{-1} (deux chlores en α : α , α' , β trichloropropionamide), ce

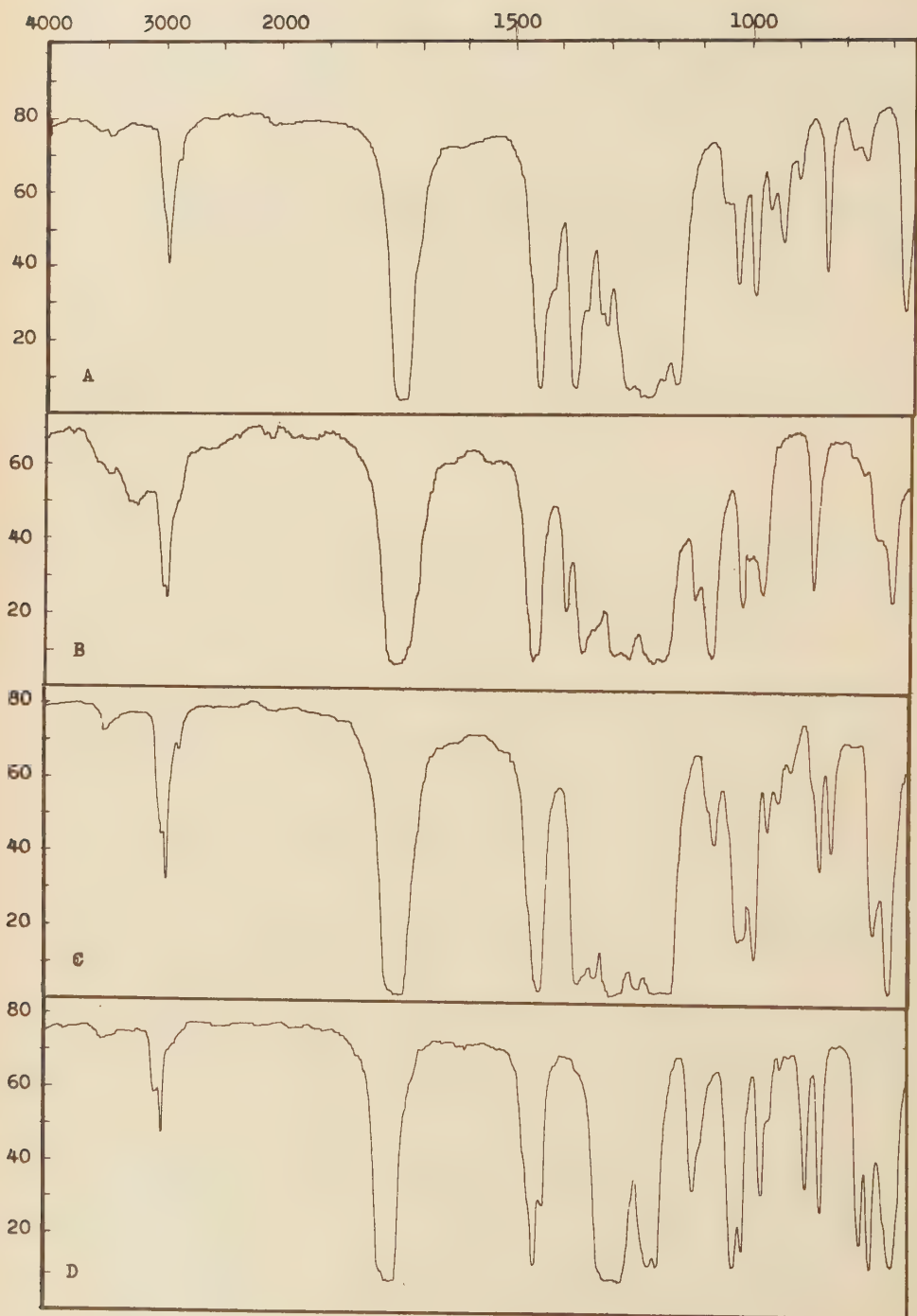
(23) L.J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, p. 177.

(24) Idem. p. 185.

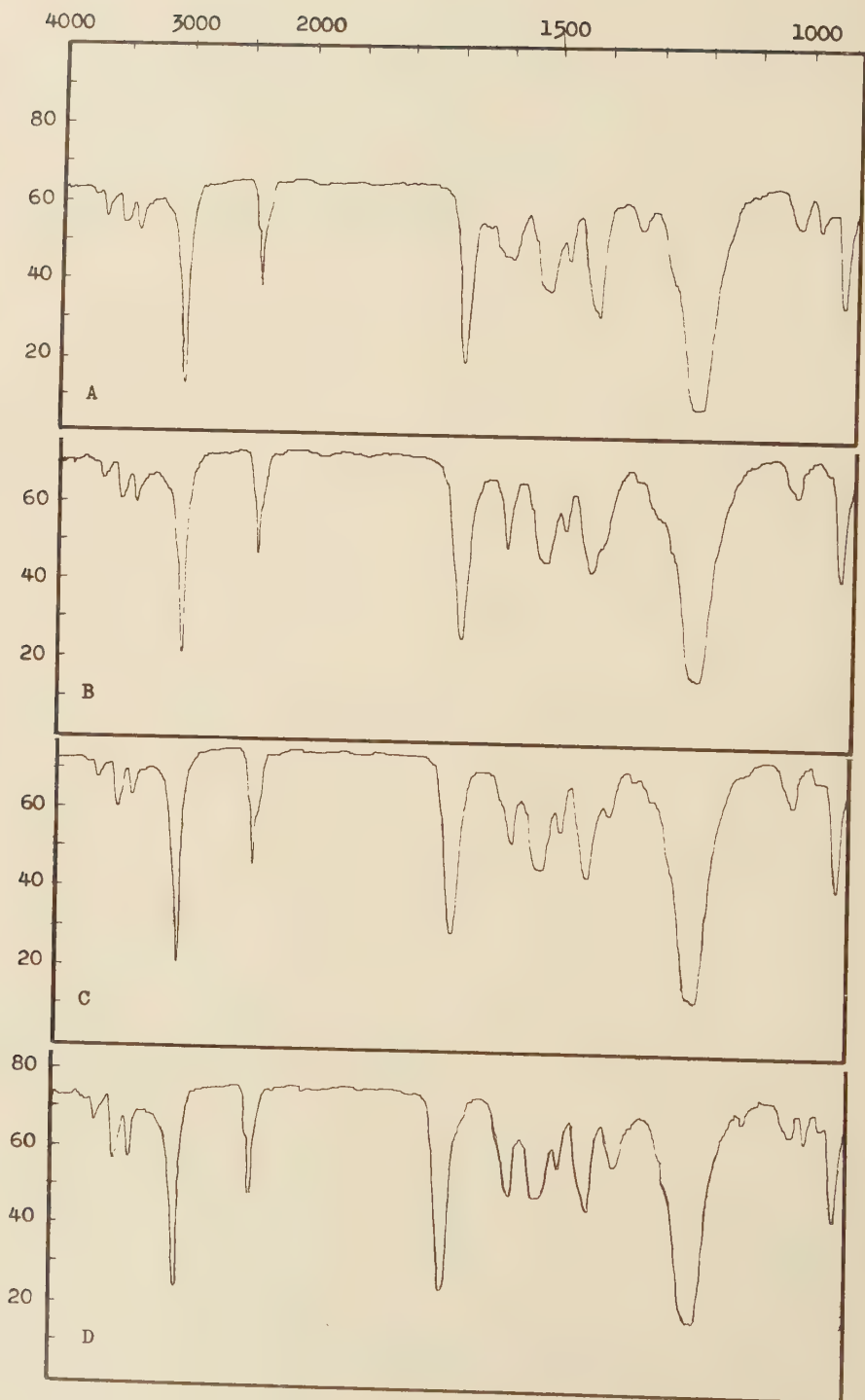
qui est comparable à l'élévation de fréquence du groupe C=O des esters α halogènes.

e) La fréquence NH_2 d'amide II, moins intense que la bande d'amide I, se retrouve à 1600 cm^{-1} pour l'acrylamide et le β chloropropionamide. La présence de chlore en α l'abaisse à 1584 cm^{-1} (un chlore) et 1582 cm^{-1} (deux chlores).

f) La double liaison C=C se présente à 1625 cm^{-1} dans l'acrylamide, ce qui est normal pour une double liaison conjuguée. Cette fréquence est naturellement absente des spectrogrammes d'amides saturés.



- A. β -chloropropionate de méthyle
- B. α -chloropropionate de méthyle
- C. α, β -dichloropropionate de méthyle
- D. α, α', β -trichloropropionate de méthyle



Solutions dans le chloroforme de :

A. Acrylamide

B. β -chloropropionamide

C. α , β -dichloropropionamide

D. α , α' , β -trichloropropionamide

